ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01059v1

Cr 含量和 pH 值对低铬管线钢半钝化行为的影响

许立宁 朱金阳 王贝

北京科技大学新材料技术研究院腐蚀与防护中心 北京 100083

摘 要 针对油气管道 CO_2 腐蚀环境，研究了 Cr 含量为 1%~5% (质量分数)的 5 种低铬钢的阳极极化行为，讨论了半钝化受 Cr 含量的影响规律。测试了不同 pH 值下 5 种低铬钢的极化曲线，探究了不同 Cr 含量的低铬钢出现明显半钝化的临界 pH 值。利用 Raman 光谱，对比了在不同 pH 值溶液中极化生成的腐蚀膜的成分。结果表明，随着 Cr 含量的升高，低铬钢半钝化特征变得更加明显。在 CO_2 环境下，溶液 pH 值的升高对 $Cr(OH)_3$ 沉积有利，基体中 Cr 的溶解导致低铬钢表面生成了 $Cr(OH)_3$ 膜，在极化曲线测试过程中，显示出半钝化的特征。

关键词 低铬钢，Cr 含量，pH 值，半钝化，$Cr(OH)_3$

中图分类号 TG172.82 文章编号 0412-1961(2017)×-××-×



Influence of Cr Content and pH Value on the Semi-Passivation Behavior of Low Cr Pipeline Steels

XU Lining, ZHU Jinyang, WANG Bei

Corrosion and Protection Center, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Correspondent: XU Lining, associate professor, Tel: (010)62334410, E-mail: xulining@ustb.edu.cn

Supported by National Science and Technology Major Project of China (No.2012BAK13B04)

Manuscript received 2016-09-13, in revised form 2017-03-20

ABSTRACT More than 60% corrosion failure of oil/gas pipeline happened on carbon steel pipeline transporting fluid containing CO_2. Adding appropriate amount of Cr to carbon steel can greatly suppress localized corrosion. So, anti-CO_2 low Cr steel and its corrosion mechanism become research hot spot. This work found that active-passive transition region occurred when low Cr steel was anodic polarized. But stable broad passive region like typical passivation was not found. This phenomenon was called semi-passivation. The anodic polarization

资助项目 国家科技支撑计划项目 No.2012BAK13B04

收稿日期 2016-09-13 定稿日期 2017-03-20

作者简介 许立宁，男，1976 年生，副教授，博士

通讯作者 许立宁，xulining@ustb.edu.cn，主要从事低铬钢耐蚀机理及焊接性能的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00412

ChinaXiv合作期刊

behavior of low Cr steels with Cr content of 1%~5% and the effect of Cr content on semi-passivation in CO_2 corrosion environment had been studied and discussed respectively. The anode potentiodynamic polarization curves of five kinds of low Cr steels in solutions with different pH value had been tested, subsequently the critical pH which made the occurrence of the semi-passivation of low Cr steels with different Cr content had been explored. The components of the corrosion product films on the low Cr steel samples polarized in solutions with various pH values had been compared through the Raman spectroscopy. The results showed that with the increase of Cr content, the semi-passivation characteristics was more obvious. The pH value of solutions in the CO_2 environment contributes to the precipitation of $Cr(OH)_3$. The Cr^{3+} ions dissolved from the substrate generate the corrosion films of $Cr(OH)_3$ on the surface, resulting in the semi-passivation characteristics in the tests of anode potentiodynamic polarization.

KEY WORDS low Cr steel, Cr content, pH value, semi-passivation, $Cr(OH)_3$

CO_2 腐蚀一直是当今石油和天然气工业中普遍存在而又难以解决的严重问题之一，也是我国油气工业发展中目前所面临的一个极为突出的问题[1,2]。实验与研究表明，在腐蚀性不是很苛刻的环境下，低铬钢(Cr 含量≤5%，质量分数，下同)是安全性与经济性结合最为理想的抗 CO_2 腐蚀管线钢[3~6]。Kermani 等[7]发现，L80 级 3Cr (质量分数，%，下同)钢的成本仅为碳钢的 1.5 倍，而其抗 CO_2 腐蚀性能却提高了 3~40 倍。因此，低铬钢的开发应用成为国际上抗 CO_2 腐蚀油井管钢和管线钢开发的一个热点，也为长期以来严重的油气田 CO_2 腐蚀问题提供了一个有效的解决方案。

在合金元素对耐蚀性能影响方面，Nyborg 等[8]提出增加 0.5%~1.0%的 Cr 可防止严重的台地状腐蚀的发生，并且随着含 Cr 量的增加，腐蚀速率下降[9]。Cr 属于强碳化物形成元素，基体中 C 元素的存在会“抢夺”固溶的 Cr，降低其合金化效果，削弱其抗 CO_2 腐蚀性能。研究[10]表明，当基体 C 含量在 0.01%~0.18%时，随着 C 含量的提高，耐蚀性略微下降。Kermani 等[11]发现，加入 Mo、Nb、V、Ti 等强碳化物形成元素，可以提高基体 Cr 的利用率，从而提高耐蚀性能。

在微观组织对于耐蚀性能影响方面，Paolineli 等[12,13]发现铁素体-珠光体组织的低铬钢局部腐蚀倾向要大于回火马氏体组织的低铬钢，这是因为铁素体-珠光体组织表面腐蚀产物膜中 Cr 元素分布不均：铁素体区域腐蚀产物膜 Cr 含量为 2%~3%，珠光体区域则为 8%~9%。研究[14,15]表明马氏体组织的低铬钢具有良好的抗腐蚀性，而铁素体-珠光体组织的低铬钢对腐蚀起到加速作用。具有马氏体组织的低铬钢服役寿命比铁素体-珠光体组织的低铬钢高 4 倍左右。

在低铬钢耐蚀机理方面，腐蚀产物膜中 Cr 的富集已经得到广泛认同。研究[16]认为，低铬钢在 CO_2 环境中良好的耐蚀性源于其表面富含 Cr 的腐蚀产物膜。这种富 Cr 产物膜具备良好保护作用的原因可能有以下 2 个方面：一是腐蚀产物膜的致密度提高；二是膜的导电性下降，同时具有一定的阳离子选择性[17]。Ueda

chinaXiv:201703.01059v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01059v1

等[18]发现，5Cr 钢腐蚀产物膜的 Cr 含量在腐蚀 24 h 后达到 50%，是基体 Cr 含量的 10 倍，直到腐蚀 720 h，腐蚀膜中 Cr 含量保持不变。Chen 等[19]研究了 N80、1Cr、3Cr、4Cr 钢的点蚀行为和腐蚀产物膜形貌特征，认为 Cr 在腐蚀产物膜中以 $Cr(OH)_3$ 的形式存在，这不仅降低了腐蚀产物膜的电导率，还提高了腐蚀产物膜的阳离子选择性。在 70 ℃下，N80 钢形成的腐蚀产物膜具有阴离子选择性，而 3Cr 钢的腐蚀产物膜具有阳离子选择性。

另外，pH 值作为影响腐蚀的一个关键因素，有可能成为研究低铬钢耐蚀机理的突破口。尤其在 CO_2 腐蚀环境中，溶液 pH 值往往对腐蚀过程起着至关重要的作用[20]：一方面，众多环境因素，如温度、CO_2 分压、溶液矿化度等均可影响 pH 值；另一方面，pH 值的变化又可以通过影响溶液中 $FeCO_3$ 的过饱和度，进而影响产物膜的形成与发展，同时，pH 值也可以对基体表面的阴、阳极电化学过程起到至关重要的影响作用[21]。Dugstad[22]指出，$FeCO_3$ 的临界过饱和度主要受 pH 值控制，在近中性环境中(pH=5~7)，pH 值每降低一个单位，Fe^{2+}含量需要提高约 100 倍才能达到其临界过饱和度 S_c。也就是说，在近中性环境下，pH 值的降低可以大幅度提高溶液中 $FeCO_3$ 的临界过饱和度。

本工作测试了 Cr 含量为 1%~5%的 5 种低铬钢的极化曲线，尤其是 pH 值在 3.0~5.6 区间时阳极极化曲线随 pH 值的变化规律，并利用 Raman 光谱研究了 3Cr 钢在不同 pH 值溶液中极化生成膜的成分，为深入研究低铬钢的半钝化机理提供重要的参考。

1 实验方法

实验材料为 1Cr、2Cr、3Cr、4Cr 和 5Cr 共 5 种低铬钢，主要化学成分见表 1。实验介质采用南海某油田模拟地层水，其成分配比(mmol/L)如下：432.8 NaCl，24.8 $CaCl_2$，8.6 KCl，9.5 $MgCl_2·6H_2O$，6.2 $NaHCO_3$ 和 1.4 $NaSO_4$。由分析纯化学试剂和去离子水配制而成，使用前 N_2 除氧 8 h 以上，密封保存待用。在饱和 CO_2 环境下，该溶液 pH 值为 5.57。

金属学报 预发布

表 1 实验用钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of tested steels

(mass fraction/ %)

Steel	C	Cr	Mo	Si	Mn	S	P	Fe
1Cr	0.07	1.01	0.16	0.20	0.52	0.005	0.004	Bal.
2Cr	0.05	2.06	0.18	0.14	0.53	0.004	0.003	Bal.
3Cr	0.07	2.96	0.15	0.20	0.55	0.003	0.003	Bal.
4Cr	0.05	4.06	0.21	0.13	0.53	0.002	0.009	Bal.
5Cr	0.07	5.00	0.15	0.20	0.55	0.004	0.005	Bal.

ChinaXiv合作期刊

电化学测试在四口瓶内完成，使用 PARSTAT 4000 电化学工作站。采用传统三电极体系，Pt 片作为辅助电极(表面积 4 cm^2)，工作电极为 10 mm×10 mm×3 mm 块状试样(暴露面积 1 cm^2)。工作电极试样表面采用 SiC 砂纸逐级打磨至 800 号，蒸馏水、丙酮、酒精依次清洗，试样与 Cu 导线锡焊连接，环氧树脂密封，风干备用。测试前，将试样表面再用 800 号砂纸打磨并清洗，以去除封样过程试样表面二次污染及氧化的影响，之后将试样放入四口瓶中进行测试。测试前瓶内溶液预先通入高纯 N_2 除氧，测试过程持续通入 CO_2，水浴加热 80 ℃。极化扫描速率 0.5 mV/s，体系 pH 值通过 HCl 和 $NaHCO_3$ 调节。

高分辨显微 Raman 光谱测试在从自腐蚀电位极化至-500 mV 的 3Cr 钢试样表面进行，扫描速率 0.5 mV/s，测试采用 LabRAM HR Evolution 型高分辨 Raman 光谱仪，测试激光波长 532 nm，为避免试样表面物质激光高温分解，测试功率选取 2 mW，时间 60 s，循环 2 次。对 3Cr 钢极化过程中生成的腐蚀膜进行分析，采用 2 个平行试样，分别在 pH=5.6 和 pH=5.0 的溶液(离子成分同上)中从自腐蚀电位极化至-500 mV。极化完成后迅速取出试样，冲洗风干后尽快对生成的腐蚀膜进行 Raman 光谱分析。同时，制备了 $Cr(OH)_3$ 粉末并测试了 $Cr(OH)_3$ 粉末的 Raman 图谱，作为参照图谱进行分析。$Cr(OH)_3$ 的制备采用沉淀法由 $Cr(NO_3)_3$ 和氨水反应制得，制备过程：首先将 $Cr(NO_3)_3$ 溶液加入烧杯并加热近沸，然后分几次缓缓加入氨水，氨水用量高于理论量，便于最后 $Cr(OH)_3$ 沉淀生成、过滤。

2 实验结果

2.1 Cr 含量的影响

图 1 给出了不同 Cr 含量低铬钢阳极动电位极化曲线。可以看出，对于 1Cr 钢，其阳极极化曲线与传统 X65 钢类似，随着极化电位的升高，电流密度不断增大，即始终处于活化态。对于 2Cr 钢，随着极化电位的升高，电流密度在极化电位为-510 mV 之前不断增大，而在极化电位约为-510 mV 与-470 mV 之间则小幅降低，当达到一定电位(约-470 mV)之后电流又开始快速升高。当 Cr 含量达到或超过 3%，这种在阳极极化过程中极化曲线的“回头”现象表现更加明显。与不锈钢类比，推测这种在某特定电位区间内电流密度的突然下降是由试样表面某种保护性较强的膜生成导致，且该膜成分极有可能与 Cr 的化合物有关。为了便于阐述和说明，对于低铬钢阳极极化过程中这种特殊的回头峰现象，将其称为“半钝化”。半钝化的特征在于：有活化-钝化转变区，但是没有典型钝化那样的稳定宽钝化区，因而极化曲线上出现了一个电流密度的谷值。

chinaXiv:201703.01059v1

ChinaXiv合作期刊

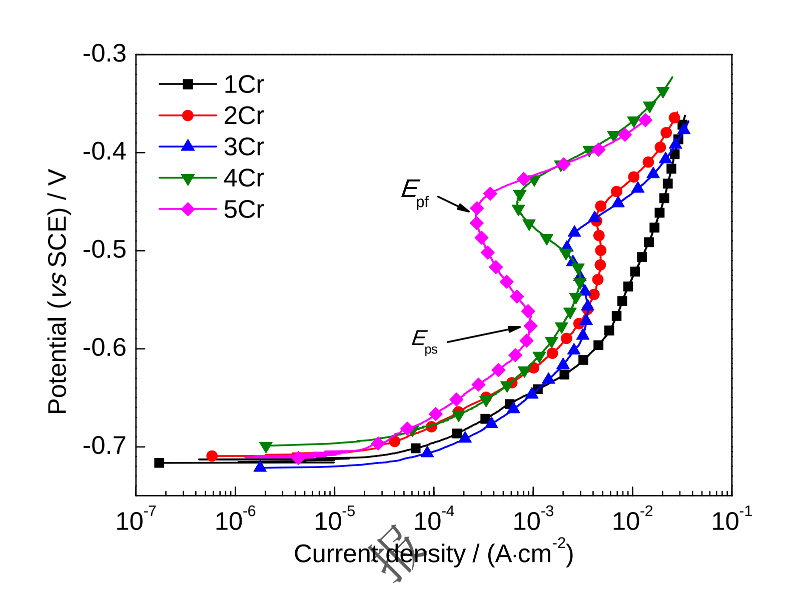


图 1 Cr 含量对低铬钢阳极动电位极化曲线的影响

Fig.1 Effects of Cr contents on anode potentiodynamic polarization curves of low Cr steels (E_{ps}—potential that the current density begins to drop; E_{pf}—potential that the current density begins to rise)

另外，如图 1 所示，将极化过程中电流密度开始下降的电位称为半钝化起始电位，用 E_{ps} 表示；将电流密度突然下降后再次快速增大所对应的电位称为半钝化终止电位，用 E_{pf} 表示。同时，E_{ps} 所对应的电流密度即为半钝化区间的最大电流密度，用 i_{max} 表示，而 E_{pf} 所对应的电流密度则为半钝化区间的最小电流密度，用 i_{min} 表示。$|E_{ps}-E_{pf}|$为半钝化电位区间，而$(i_{max}-i_{min})/i_{max}$ 则为半钝化过程导致电流密度下降幅度。

图 2 给出了不同 Cr 含量下半钝化电位区间以及电流密度下降幅度的对比。可见，当 Cr 含量为 1%时，其阳极极化过程始终为活化态，并不存在半钝化行为，因此半钝化电位区间及电流密度下降幅度均不存在或为零。当 Cr 含量达到 2%时，其电流密度开始出现小幅下降，下降幅度约 9%，$|E_{ps}-E_{pf}|$也较小，约 28 mV。随着 Cr 含量的升高，当 Cr 含量为 3% 、4%和 5%时，其电流密度下降幅度分别达到 38%、76%和 72%，$|E_{ps}-E_{pf}|$也较高，分别为 62、76 和 98 mV。即随着 Cr 含量的升高，低铬钢半钝化电位区间逐渐变大，电流密度的下降幅度也明显增大，这可能与基体表面半钝化膜的保护性和稳定性有关。借鉴传统不锈钢钝化理论[23~25]，一般地，随着基体 Cr 含量的升高，基体表面形成的钝化膜保护性越强，极化曲线钝化程度也越明显，对于低铬钢，其半钝化特性也表现出类似规律，随着 Cr 含量的升高，其半钝化特征也更为明显。因此，对于低铬钢，Cr 含量的升高有利于基体发生半钝化。

chinaXiv:201703.01059v1

ChinaXiv合作期刊

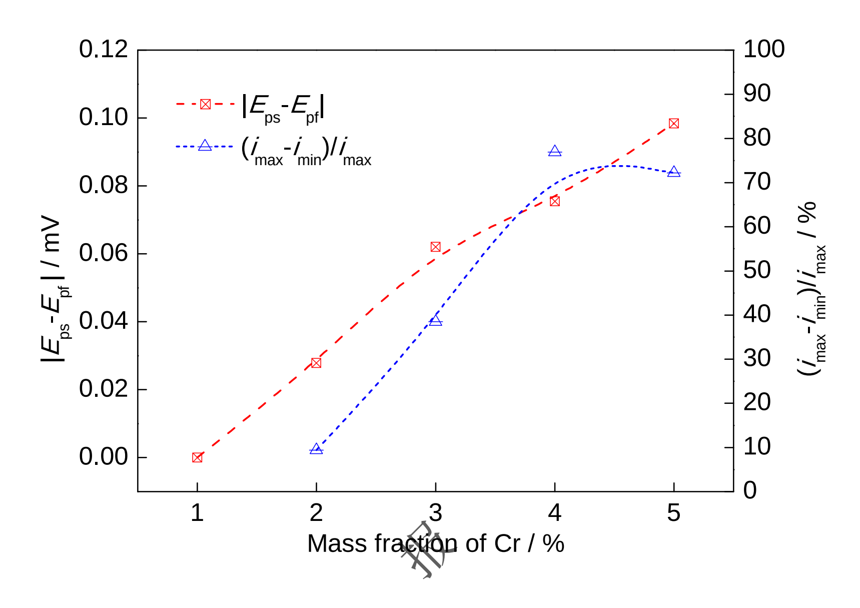


图 2 不同 Cr 含量下低铬钢半钝化电位区间($|E_{ps}$ - $E_{pf}|$)及电流密度下降幅度(i_{max} - i_{min})/i_{max} 的对比

Fig.2 Comparisons of the semi-passivation potential range ($|E_{ps}$ - $E_{pf}|$) and the percentage of current decline (i_{max} - i_{min})/i_{max} of low Cr steels with different Cr contents (i_{max}—current density at the potential of E_{ps}; i_{min}—current density at the potential of E_{pf})

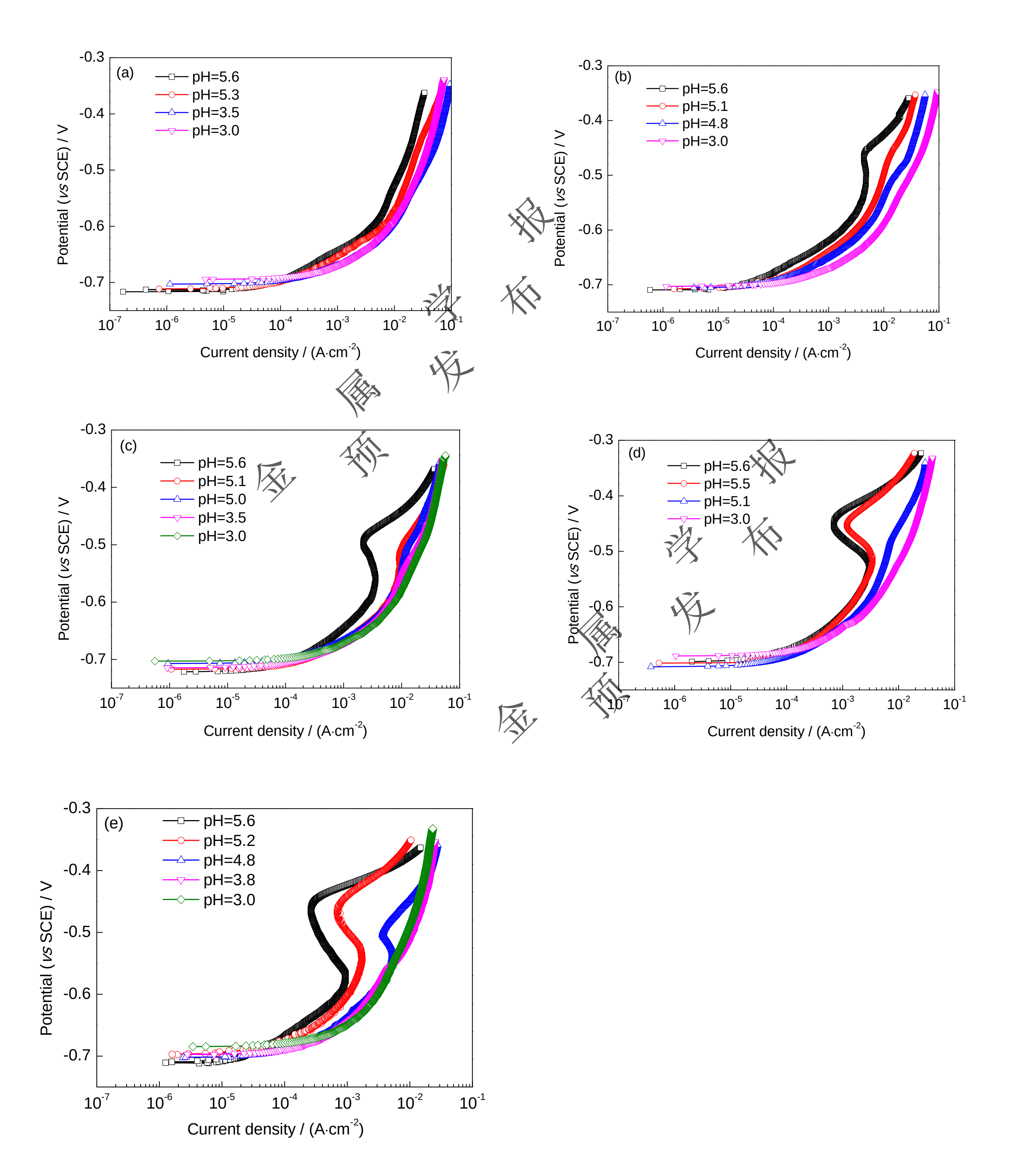
2.2 pH 值的影响

图 3 给出了 1Cr、2Cr、3Cr、4Cr 和 5Cr 钢在不同 pH 值溶液中阳极动电位极化曲线。可以看出，对于 1Cr 钢(图 3a)，在 pH 值介于 3.0~5.6 之间时，随着极化电位的升高，各曲线阳极电流密度均不断增大，基体始终处于活化溶解态。对于 2Cr 钢(图 3b)，pH=3.0 时，其阳极曲线表现为活化态，而当 pH 值升至 4.8 和 5.1 时，极化曲线发生了略微变化，出现微弱“鼓包”，但鼓包处电流密度仍在继续增大，只是增大速度变缓，当 pH 值继续升高至 5.6，极化曲线则出现了电流密度“回头峰”，即出现半钝化。对于 3Cr 钢(图 3c)，在 pH=3.0 时，极化曲线为活化态，当 pH 值升至 3.5 和 5.0，极化曲线开始表现出微弱的鼓包，电流密度增速放缓，而当 pH 值达到 5.1，鼓包变得更为明显，且电流密度开始出现小幅下降，即表现出微弱的半钝化特征，pH 值继续升高至 5.6，电流密度明显下降，即出现明显半钝化。对于 4Cr 钢(图 3d)，在 pH=3.0 时，极化曲线依然为活化态特征，pH 值升至 5.1 左右，极化曲线出现微弱的鼓包，电流密度增速变缓，而当 pH 值升至 5.5 和 5.6，极化曲线出现明显的电流密度回头峰，且电流密度下降幅度明显大于 2Cr 和 3Cr 钢，半钝化特征更为明显。对于 5Cr 钢(图 3e)，类似的，在 pH=3.0 时，电流密度随电位升高不断增大，基体处于活化态，而当 pH 值升至 3.8 时，极化曲线表现出轻微的鼓包，pH 值继续升高至 4.8，极化曲线开始表现出明显的电流密度回头峰，随着 pH 值的升高，电流密度回头更加明显，且半钝化电位区间也呈不断变大趋势。综上，通过 5 种低铬钢在不同 pH 值下阳极极化曲线的对比可以看出，对于低铬钢，在 pH 值为 3.0~5.6 的范围内，pH 值的升高有利于基体的半钝化行为。

chinaXiv:201703.01059v1

ChinaXiv合作期刊

另外，如果以极化过程电流密度是否出现明显下降作为是否已经半钝化的基本标准，那么对于 3Cr 钢，其出现明显半钝化的临界 pH 值约为 5.1~5.6 之间，而对于更高 Cr 含量的 5Cr 钢，其出现明显半钝化的临界 pH 值则为 3.8~4.8 之间，明显低于 3Cr 钢，这说明 Cr 含量的提高有利于半钝化特征的出现，这与上文所得结论一致。另外，对于这 5 种低铬钢，随着 pH 值的降低，阳极极化曲线均整体右移，说明低 pH 值条件有利于基体电流密度升高，加速基体腐蚀。



金属学报预发布

chinaXiv:201703.01059v1

图 3 不同 pH 值溶液中低铬钢阳极动电位极化曲线

Fig.3 Anode potentiodynamic polarization curves of 1Cr (a), 2Cr (b), 3Cr (c), 4Cr (d) and 5Cr (e) steels in

ChinaXiv合作期刊

different solution pH values

3 分析讨论

根据不同 Cr 含量低铬钢的阳极极化曲线(图 1)可知，低铬钢的半钝化特性随着 Cr 含量的增加而显著变化。文献[3]给出了相同条件下通过高压釜实验(失重法)得出的 1Cr-5Cr 钢的腐蚀速率。将不同 Cr 含量的极化曲线与腐蚀速率对比发现，对于发生半钝化的低铬钢，其腐蚀速率也很低，即半钝化与良好的耐蚀性能之间有直接的对应关系。但是，国内外学者将低铬钢研究重点主要放在对腐蚀产物膜的分析上，认为良好的耐蚀性能与腐蚀产物膜的 Cr 含量直接相关。这种方法存在一个弊端，就是腐蚀产物膜一直处于不断生长状态，其 Cr 含量也在不断变化，而且腐蚀产物膜通常是多层的，结构复杂，Cr 在腐蚀产物膜中的分布也并不均匀。因此，对于评价耐蚀性能而言，腐蚀产物膜中 Cr 含量不是一个很好的指标(判据)。与耗时耗力的高压釜实验和能谱(电镜)分析相比，极化曲线测试简单快捷、重复性好，如果半钝化可以作为耐蚀性能的评价指标，对于油气管道的选材和耐蚀性能评价将具有重要意义。通过对比不同 Cr 含量低铬钢半钝化电位区间和电流密度下降幅度(图 2)，发现低铬钢的半钝化跟不锈钢的钝化确实有很多共通之处，而且半钝化也可以在极化曲线上找出一些量化的特征参数，方便进行对比评价。

导致低铬钢半钝化的原因尚不明确。从不同 pH 值下低铬钢极化曲线测试结果(图 3)来看，半钝化受溶液 pH 值的直接影响，而 Cr 的腐蚀产物为 $Cr(OH)_3$，其溶解度也会受到 pH 值的显著影响，因此猜测发生半钝化是因为表面生成了 $Cr(OH)_3$ 膜。文献[26]给出了 60 ℃、1 MPa CO_2 分压下 $Cr(OH)_3$ 的溶解度随 pH 值的变化规律，在 pH=0~6 范围内，$Cr(OH)_3$ 溶解度随 pH 值的升高而单调下降，并且，pH=5 时 $Cr(OH)_3$ 溶解度大约只有 pH=3 的百万分之一，这说明相对于 pH=3 的溶液，在 pH=5 的溶液中更容易形成 $Cr(OH)_3$ 膜。如图 3e 所示，随着 pH 值的升高 5Cr 钢的半钝化特征变得更加明显，这与 $Cr(OH)_3$ 溶解度随 pH 值的变化规律是一致的。因此，极有可能是因为表面生成了 $Cr(OH)_3$ 膜，才导致了半钝化的“回头峰”。

另一方面，在低 pH 值溶液中，$Cr(OH)_3$ 的溶解度大，不容易生成 $Cr(OH)_3$ 膜，即使是 3Cr、4Cr 和 5Cr 钢也没有出现半钝化(图 3c~e)，这进一步印证了半钝化与 $Cr(OH)_3$ 膜的生成有关。为了确认这种关联，对 3Cr 钢极化过程中生成的腐蚀膜进行了高分辨 Raman 光谱分析，结果如图 4 所示。采用 2 个平行试样，分别在 pH=5.6 和 pH=5.0 的溶液中从自腐蚀电位极化至-500 mV。将电位确定为-500 mV 的原因是，3Cr 钢在 pH=5.6 的溶液中在-500 mV 左右达到了电流密度的谷值(图 1)。

如图 4 所示，在 pH=5.6 溶液中极化生成的腐蚀膜，在 556 cm^{-1} 和 717 cm^{-1} 位置有 2 个明显的峰，对应于 $Cr(OH)_3$ 的特征峰，而在 pH=5.0 溶液中极化生成的腐蚀膜，相应位置没有出现显著的峰，只出现一个小鼓包。这说明在 pH=5.6 溶液中极化，Cr 钢表面生成了大量的 $Cr(OH)_3$。相应地，图 3c 显示在 pH=5.6 溶液中 3Cr 钢发生了明显的半钝化；相反，在 pH=5.0 溶液中极化，3Cr 钢表面生成的 $Cr(OH)_3$ 较少，在 pH=5.0 溶液中没有发生明显的半钝化。因此可以认为，是 $Cr(OH)_3$ 导致了半钝化的发生。

chinaXiv:201703.01059v1

ChinaXiv合作期刊

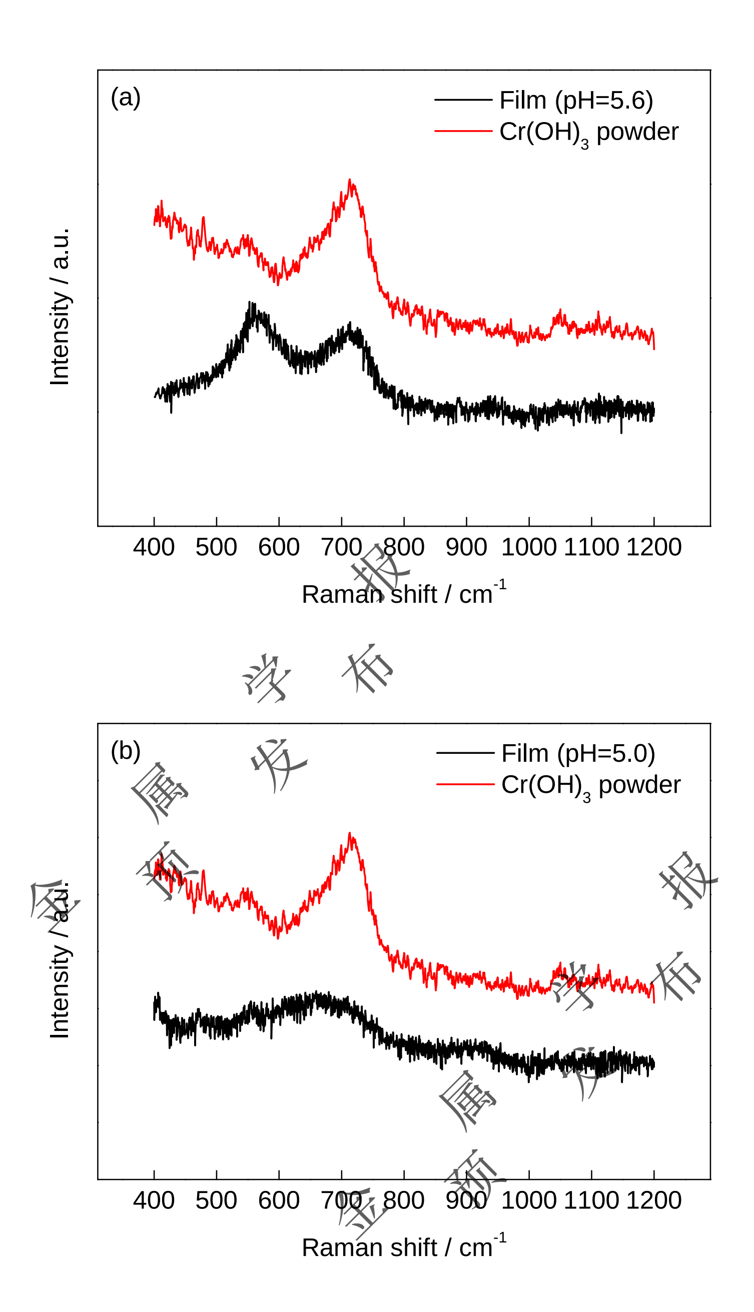


图 4 3Cr 钢在不同 pH 值溶液中从自腐蚀电位极化至-500 mV 表面生成腐蚀膜的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectroscopies of the corrosion product films on 3Cr steel polarized from corrosion potential to -500 mV in solutions with pH=5.6 (a) and pH=5.0 (b)

chinaXiv:201703.01059v1

在本工作中，关于腐蚀产物的分析是针对动电位极化过程中生成的腐蚀产物，而不是在高压釜实验中生成的较厚腐蚀产物。高压釜实验得到的腐蚀产物，大量文献[1~7,9~20,26]已利用电镜和能谱等手段对其成分和结构进行了深入分析。本工作在动电位极化过程中发现了半钝化现象，因而相应地研究了极化生成腐蚀产物的成分，试图找到半钝化产生的原因。

综上，推断低铬钢耐 CO_2 腐蚀的机理为：低铬钢在腐蚀过程中，由于 Cr 的活性高于 Fe，Cr 优先溶解，如下式所示。

$$Cr + 3H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \quad (1)$$

在 CO_2 环境下，弱酸性腐蚀环境导致 $Cr(OH)_3$ 溶解度很低，$Cr(OH)_3$ 容易在表面沉积，基体中 Cr 的溶解导致表面生成了 $Cr(OH)_3$ 膜，在极化曲线测试过程中，显示出半钝化的特征。在实际油气管道腐蚀环境下，低铬钢表面也会生成一层富含 $Cr(OH)_3$ 的腐蚀膜[16~19,21]，使得低铬钢腐蚀速率明显低于碳钢。

4 结论

(1) 随着 Cr 含量的升高，低铬钢半钝化特征变得加明显。

(2) 在 pH 值为 3.0~5.6 范围内，随着 pH 值的升高，低铬钢电流密度回头现象更加明显，半钝化电位区间也呈不断变大趋势。

(3) 在 CO_2 环境下，溶液 pH 值对 $Cr(OH)_3$ 沉积有利，基体中 Cr 的溶解导致表面生成了 $Cr(OH)_3$ 膜，在极化曲线测试过程中，显示出半钝化的特征。

chinaXiv:201703.01059v1

参考文献

[1] Zhang Z H, Huang Z Y, Sun Y N, et al. Development of 3Cr series oil pipes with good CO_2 and H_2S corrosion resistant properties [J]. Baosteel Technol., 2006, (3): 5

(张忠铧, 黄子阳, 孙元宁等. 3Cr 抗 CO_2 和 H_2S 腐蚀系列油套管开发 [J]. 宝钢技术, 2006, (3): 5)

[2] Liang M H, Zhao G X, Feng Y R, et al. The influence of Cr on CO_2 corrosion behavior of P110 steel [J]. J. Mater. Eng., 2006, (suppl. 1): 31

(梁明华, 赵国仙, 冯耀荣等. 添加 Cr 元素对 P110 钢 CO_2 腐蚀行为的影响 [J]. 材料工程, 2006, (增刊 1): 31)

[3] Xu L N, Wang B, Zhu J Y, et al. Effect of Cr content on the corrosion performance of low-Cr alloy steel in a CO_2 environment [J]. Appl. Surf. Sci., 2016, 379: 39

[4] Pfennig A, Kranzmann A. Effect of CO_2 and pressure on the stability of steels with different amounts of chromium in saline water [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 441

[5] Wu Q L, Zhang Z H, Dong X M, et al. Corrosion behavior of low-alloy steel containing 1% chromium in CO_2 environments [J]. Corros. Sci., 2013, 75: 400

[6] Ko M, Ingham B, Laycock N, et al. *In situ* synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO_2 corrosion of pipeline steels [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 237

[7] Kermani B, Gonzales J C, Turconi G L, et al. In-field corrosion performance of 3%Cr steels in sweet and sour downhole production and water injection [A]. CORROSION 2004 [C]. New Orleans, LA: NACE International, 2004: 04111

[8] Nyborg R, Dugstad A. Understanding and prediction of mesa corrosion attack [A]. CORROSION 2003 [C].

ChinaXiv合作期刊

San Diego, CA: NACE International, 2003: 03642

[9] Nice P I, Ueda M. The effect of microstructure and chromium alloying content to the corrosion resistance of low-alloy steel well tubing in seawater injection service [A]. CORROSION 1998 [C]. San Diego, CA: NACE International, 1998: 98003

[10] Ueda M, Takabe H. Corrosion resistance of low Cr bearing steel in sour and sweet environments [A]. CORROSION 2002 [C]. Denver, CO: NACE International, 2002: 02041

[11] Kermani B, Dougan M, Gonzales J C, et al. Development of low carbon Cr-Mo steels with exceptional corrosion resistance for oilfield applications [A]. CORROSION 2001 [C]. Houston, TX: NACE International, 2001: 01065

[12] Paolinelli L D, Simison S N, Pérez T E. The influence of Cr content on the efficiency of inhibitor of C-Mn steel CO_2 corrosion [A]. CORROSION 2006 [C]. San Diego, CA: NACE International, 2006: 06369

[13] Paolinelli L D, Simison S N, Pérez T E. The influence of steel microstructure, chemical composition and precorrosion on CO_2 corrosion inhibitor efficiency [A]. CORROSION 2007 [C]. Nashville, TN: NACE International, 2007: 07311

[14] Scoppio L, Piccolo E L, Cristofaro N D, et al. Corrosion problem and its countermeasure of 3Cr production tubing in NaCl completion brine on the Statfjord field [A]. CORROSION 2006 [C]. San Diego, CA: NACE International, 2006: 06134

[15] Ueda M, Takabe H, Nice P I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells [A]. CORROSION 2000 [C]. Orlando, FL: NACE International, 2000: 00154

[16] Kermani B, Gonzales J C, Turconi G L, et al. Window of application and operational track record of low carbon 3Cr steel tubular [A]. CORROSION 2006 [C]. San Diego, CA: NACE International, 2006: 06133

[17] Chen C F, Lu M X, Zhao G X, et al. The ion passing selectivity of CO_2 corrosion scale on N80 tube steel [A]. CORROSION 2003 [C]. San Diego, CA: NACE International, 2003: 03342

[18] Ueda M, Takabe H. The formation behavior of corrosion protective films of low Cr bearing steels in CO_2 environments [A]. CORROSION 2001 [C]. Houston, TX: NACE International, 2001: 01066

[19] Chen C F, Lu M X, Sun D B, et al. Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system [J]. Corrosion, 2005, 61: 594

[20] Guo S Q, Xu L N, Zhang L, et al. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO_2 environments [J]. Corros. Sci., 2012, 63: 246

[21] Zhu J Y, Xu L N, Lu M X, et al. Cathodic reaction mechanism of 3Cr low alloy steel corroded in

chinaXiv:201703.01059v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01059v1

CO_2-saturated high salinity solutions [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2015, 10: 1434

[22] Dugstad A. Fundamental aspects of CO_2 metal loss corrosion-Part I: mechanisms [A]. CORROSION 2006 [C]. San Diego, CA: NACE International, 2006: 06111

[23] Sidorin D, Pletcher D, Hedges B. The electrochemistry of 13% chromium stainless steel in oilfield brines[J]. Electrochim. Acta, 2005, 50(20): 4109

[24] Kocijan A, Donik Č, Jenko M. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 2083

[25] Jung R H, Tsuchiya H, Fujimoto S. XPS characterization of passive films formed on type 304 stainless steel in humid atmosphere[J]. Corros. Sci., 2012, 58: 62

[26] Ueda M, IKEDA A. Effect of microstructure and Cr content in steel on CO_2 corrosion [A]. Corrosion 1996 [C]. Denver, Colorado: NACE International, 1996: 96013

